

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1/3,AB/1 (Item 1 from file: 342)
DIALOG(R)File 342:Derwent Patents Citation Indx
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

01568756 WPI Acc No: 95-140213/19

Compsns. useful for film or sheet prodn. with greater oxygen stability -
obtd. by cleavage of mixts. of special substd. polyethylene(s), e.g.
polyphenyl vinyl! sulphoxide, and other polymers to form double bonds

Patent Assignee: (BADI) BASF AG

Author (Inventor): WUENSCH J; FISCH H; SCHROF W

Patent (basic)

Patent No	Kind	Date	Examiner	Field of Search
DE 4333682	A1	950406	(BASIC)	None

Derwent Week (Basic): 9519

Priority Data: DE 4333682 (931002)

Applications: DE 4333682 (931002)

Derwent Class: A17; P42

Int Pat Class: B05D-007/02; B05D-007/26; B29C-071/02; C08F-008/00;
C08J-005/18; C08L-029/04; C08L-031/02; C08L-039/04; C08L-041/00;
C08L-101/00

Number of Patents: 001

Number of Countries: 001

Number of Cited Patents: 000

Number of Cited Literature References: 001

Number of Citing Patents: 001

1/3,AB/2 (Item 1 from file: 345)
DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat
(c) 2002 EPO. All rts. reserv.

12275568

Basic Patent (No,Kind,Date): DE 4333682 A1 19950406 <No. of Patents: 001>
ZUSAMMENSETZUNGEN AUF DER BASIS SUBSTITUIERTER POLYETHYLENE Compositions
based on substituted polyethylenes (German)

Patent Assignee: BASF AG (DE)

Author (Inventor): WUENSCH JOSEF DR (DE); FISCH HERBERT DR (DE); SCHROF
WOLFGANG DR (DE)

IPC: *C08L-041/00; C08L-039/00; C08L-039/04; C08L-031/02; C08L-029/04;
C08L-101/00; C08J-005/18; B29C-071/02; C08F-008/00; B05D-007/02;
B05D-007/26; C09D-141/00; C30B-033/00; C30B-029/54; C30B-029/04;
C30B-029/02; C30B-029/06; C30B-029/08; C30B-029/12; C30B-029/40

CA Abstract No: *123(10)114076T; 123(10)114076T

Derwent WPI Acc No: *C 95-140213; C 95-140213

Language of Document: German

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
DE 4333682	A1	19950406	DE 4333682	A	19931002 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

DE 4333682 A 19931002

1/3,AB/3 (Item 1 from file: 351)
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010238958

WPI Acc No: 1995-140213/ 199519

XRAM Acc No: C95-064763

XRPX Acc No: N95-110274

Compsns. useful for film or sheet prodn. with greater oxygen stability -
obtd. by cleavage of mixts. of special substd. polyethylene(s), e.g.
polyphenyl polyvinyl sulphoxide, and other polymers to form double bonds

Patent Assignee: BASF AG (BADI)

Inventor: FISCH H; SCHROF W; WUENSCH J

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4333682	A1	19950406	DE 4333682	A	19931002	199519 B

Priority Applications (No Type Date): DE 4333682 A 19931002

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 4333682	A1		9	C08L-041/00	

Abstract (Basic): DE 4333682 A

Compsns. (1) are obtd. from mixts. contg.

(A) polyethylenes with repeating units of formula (I):

R = -OCONR1R2, -OCS-OR3, -S-CS-OR4, -SO-R5, -OSO2R6, -SeO-R7,
-O-M(R9)p or -O-CO-R10;

Ra, Rb and R1-R7 = H, halo, nitro or CN, or opt. substd. 1-50 C
alkyl or alkoxy, 3-50 C cycloalkyl or cycloalkoxy, 6-18C aryl, 6-18C
aryloxy or 4-18C heteroaryl (opt. with double bond(s) and/or hetero
atoms or heteroatom-contg. gps. in the alk(ox)yl and cycloalk(ox)yl
gps.);

R8, R10 = 1-50 C alkyl or 3-50 C cycloalkyl;

R9 = 1-50 C alkyl or 6-18C aryl;

X = halo;

M = di- or tri-valent metal;

n = from 5 to 1010;

p = 2 or 3; and

(B) polymer(s) other than (A), by cleavage of R gps. and
alpha-protons from polymer (A).

Also claimed is the above process for prodn. of compsns. (1), pref.
by thermal cleavage.

Also claimed is film or sheet contg. compsns. (1), and a process
for the prodn. of such prods. by converting the mixt. of (A) and (B)
into film or sheet and performing the cleavage process.

USE - Used for the prodn. of film or sheet.

ADVANTAGE - Provides substd. polyethylene compsns. suitable for the
prodn. of film or sheet with greater stability towards atmos. oxygen
than prior-art films.

Dwg.0/0



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 33 682 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 33 682.5
㉑ Anmeldetag: 2. 10. 93
㉒ Offenlegungstag: 6. 4. 95

⑥1 Int. Cl.⁶:
C 08 L 41/00
C 08 L 39/00
C 08 L 39/04
C 08 L 31/02
C 08 L 29/04
C 08 L 101/00
C 08 J 5/18
B 29 C 71/02
C 08 F 8/00
B 05 D 7/02
B 05 D 7/26
C 09 D 141/00
// C30B 33/00,29/54,
29/04,29/02,29/06,
29/08,29/12,29/40

DE 43 33 682 A 1

㉑ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:
Wünsch, Josef, Dr., 67105 Schifferstadt, DE; Fisch,
Herbert, Dr., 67157 Wachenheim, DE; Schrof,
Wolfgang, Dr., 67271 Neuleiningen, DE

⑤4 Zusammensetzungen auf der Basis substituierter Polyethylene

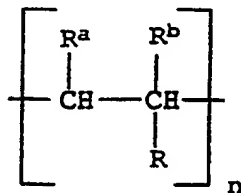
⑤7 Zusammensetzungen erhältlich aus einer Mischung, enthaltend substituierte Polyethylene A und mindestens ein von A verschiedenes Polymer B durch Abspalten von Substituenten der Polyethylene A unter Bildung von Doppelbindungen.

DE 43 33 682 A 1

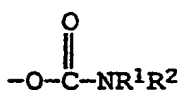
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, die aus einer Mischung, enthaltend

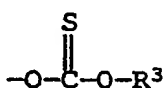
A) Polyethylene, enthaltend wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel I



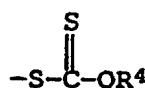
in der R ein Rest der allgemeinen Formel



(II)



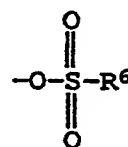
(III)



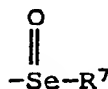
(IV)



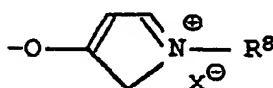
(V)



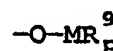
(VI)



(VII)

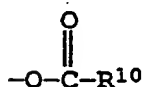


(VIII)



(IX)

oder



(X)

bedeutet,

R^a und R^b und R^1 bis R^7

unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus der Gruppe Wasserstoff, Halogen, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, C_1 - bis C_{30} -Alkyl-, C_1 - bis C_{30} -Alkoxy-, C_3 - bis C_{30} -Cycloalkyl-, C_3 - bis C_{30} -Cycloalkoxy-, C_6 - bis C_{18} -Aryl-, C_6 - bis C_{18} -Aryloxy-, C_4 - bis C_{18} -Heteroarylreste, wobei die vorgenannten Reste jeweils einen oder mehrere Substituenten haben können, die Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkyl- und Cycloalkoxyreste jeweils eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten können, mit einem oder mehreren Heteroatomen oder Gruppen, die Heteroatome enthalten, unterbrochen sein können und R^8 und R^{10}

unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus der Gruppe der C_1 - bis C_{30} -Alkyl- und C_3 - bis C_{30} -Cycloalkylresten und

R^9 ausgewählt ist aus der Gruppe der C_1 - bis C_{30} -Alkyl- und C_6 - bis C_{18} -Arylreste und

X ein Halogen ist und

M ein zwei- oder dreiwertiges Metall darstellt und

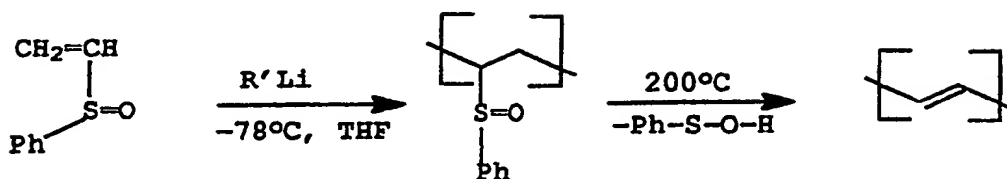
n eine ganze Zahl von 5 bis 10^{10} bedeutet und

p 2 oder 3 darstellt und

B)-mindestens einem von A verschiedenen Polymeren durch Abspalten von Resten R und jeweils einem dazu α -ständigen Proton aus den Polyethylen A erhältlich sind. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung sowie Filme oder Folien, die derartige Zusammensetzungen enthalten.

Aus R. S. Kango et al.: Macromolecules 1990 (23), 4235—4240 und 4241—4246 war bekannt, daß Phenylphenylvinylsulfoxide in Gegenwart organischer Lithiumverbindungen zu Polyvinylsulfoxid umgesetzt werden können und sich aus dünnen Filmen dieser Polymeren formal Phenylsulfensäure abspalten läßt. Diese Reaktion läßt

sich schematisch wie folgt darstellen:



worin Ph Phenyl bedeutet und R' ein organischer Rest ist.

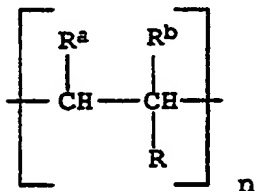
Die so hergestellten Filme haben den Nachteil, sehr sauerstoffempfindlich zu sein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ausgehend von substituierten Polyethylenen Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die sich insbesondere als Filme oder Folien eignen und gegenüber Luftsauerstoff eine höhere Stabilität aufweisen als die bekannten Filme.

Diese Aufgabe wird von den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gelöst. Diese sind aus einer Mischung aus Polyethylenen A und einem von den Polyethylenen A verschiedenen Polymeren B erhältlich. Im allgemeinen enthalten die Mischungen 10 bis 90 Gew.-% der Komponente A und 10 bis 90 Gew.-% der Komponente B. Bevorzugt enthalten die Mischungen von 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, der Polyethylene A und von 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, der Polyethylene B. Der Anteil der Komponente A in den Mischungen kann auch darunter liegen, z. B. bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, beträgt aber meist nicht weniger als 3 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B. Mischungen mit mehr als 95 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A und B, der Polyethylene A bringen im allgemeinen keine Vorteile mehr. Neben den Komponenten A und B können die Mischungen als weitere Komponente C z. B. noch Zusatzstoffe, Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten. In der Regel ist deren Anteil nicht mehr als 5 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis C, in der Mischung enthalten.

Komponente A

Als Komponente A enthalten die Mischungen Polyethylene, die wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel I



enthalten. Darin kann der Rest R für einen Aminocarbonat-(II), Thiocarbonat-(III), Xantogenat-(IV), Sulfoxid-(V), Sulfonsäureester-(VI), Selenoxid-(VII), Pyridiniumrest (VIII), einen Metallalkoholatrest (IX), oder einen Säurerest (X) der eingangs aufgeführten Formeln stehen.

Die Reste R^a, R^b und R¹ bis R⁷ können unabhängig voneinander gleich oder verschieden voneinander sein. Sie können eine C₁- bis C₃₀-, bevorzugt C₁- bis C₂₀-, insbesondere C₁- bis C₁₀-Alkylgruppe darstellen. Diese kann sowohl linear als auch verzweigt sein, wobei lineare Alkylgruppen bevorzugt werden. Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl und t-Butyl zählen zu den geeigneten Alkylgruppen. Daneben können R^a, R^b und R¹ bis R⁷ auch eine C₃- bis C₃₀-Cycloalkylgruppe sein. Bevorzugt stehen R^a, R^b und R¹ bis R⁷ für eine C₄- bis C₁₀-Cycloalkylgruppe. Darunter werden Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl ganz besonders bevorzugt. Ferner können R^a, R^b und R¹ bis R⁷ auch einen C₆- bis C₁₈-Arylrest, bevorzugt Phenyl oder einen C₄- bis C₁₈-Heteroarylrest, bevorzugt Thiophen- oder Pyrrolrest bedeuten.

Die vorgenannten Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- und Heteroarylreste können jeweils einen oder mehrere Substituenten, beispielsweise Halogen, Nitro-, Cyano-, Phenyl oder niedere Alkyl- oder Arylgruppen wie Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy haben. Geeignete substituierte Reste sind z. B. Benzyl, p-Chlorphenyl, p-Fluorphenyl oder p-Methoxyphenyl. Die Alkyl- und Cycloalkylreste können eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten. Beispiele hierfür sind n-Hex-1-enyl, Cyclohexenyl oder Methylcyclohexenyl. Außerdem können die Alkyl- und Cycloalkylreste mit einem oder mehreren Heteroatomen oder Gruppen die Heteroatome enthalten, unterbrochen sein. Darunter sind z. B. -O-, -Si-, -O-Si-O-, -CO-, -COO-, -NH-, Anhydrid-, Imid-, phosphorhaltige Gruppen oder Epoxigruppen zu verstehen. Im allgemeinen sind dabei die Heteroatome oder die Gruppen, die Heteroatome enthalten nicht direkt untereinander verknüpft.

Bevorzugte Reste R^a und R^b sind Wasserstoff, Alkyl oder Phenyl. Ganz besonders bevorzugt sind beide Reste R^a und R^b Wasserstoff. Bevorzugt bedeuten R¹ und R² jeweils einen C₁- bis C₁₀-Alkylrest. Als bevorzugte Reste R³ bis R⁷ sind C₁- bis C₁₀-Alkylreste und Phenyl sowie substituierte Phenylreste zu nennen.

R⁸ und R¹⁰ können gleich oder verschieden und unabhängig voneinander ausgewählt sein aus der Gruppe der C₁- bis C₃₀-Alkyl- und C₃- bis C₃₀-Cycloalkylreste. Hierunter sind lineare Alkylreste mit 1 bis 20, insbesondere 1

bis 10 Kohlenstoffatomen bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl und t-Butyl sind als Beispiele geeigneter Reste R^8 zu nennen. Zu den bevorzugten Cycloalkylresten zählen C_4 - bis C_{10} -, insbesondere C_5 - bis C_7 -Cycloalkylreste, beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

R^9 kann einen C_1 - bis C_{50} -Alkylrest oder einen C_6 - bis C_{18} -Arylrest bedeuten. Bevorzugte Reste R^9 sind Phenyl oder C_1 - bis C_{20} , insbesondere C_1 - bis C_{10} -Alkylreste. Diese können sowohl linear als auch verzweigt sein, wobei Erstere bevorzugt sind. Beispiele für geeignete Alkylreste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl und t-Butyl.

X steht für ein Halogen z. B. Chlor, Brom oder Jod. M bedeutet ein zwei- oder dreiwertiges Metallatom, insbesondere Magnesium, Zink oder Aluminium. Die Variable n kann eine ganze Zahl von 5 bis 10^{10} sein. Bevorzugt ist n 10 bis 50 000 ganz besonders bevorzugt bedeutet n 10 bis 10 000.

Die Variable p ist entweder 2 oder 3.

Neben den Einheiten der allgemeinen Formel I können die Polyethylene A andere Einheiten enthalten. Zu nennen sind vor allem solche, die sich von Ethylen, Propylen, Isopren, Butadien, vinylaromatischen Monomeren wie Vinylalkohol, Vinylacetat, Vinylpyrrolidon oder Styrol oder Monomeren, die sich von der Acrylsäure ableiten, beispielsweise Methylmethacrylat oder Acrylnitril. Dabei können diese statistisch verteilt sein. Es ist aber auch möglich, daß die Polyethylene A Blockcopolymere sind.

In der Regel sind die Einheiten der Formel I von 50 bis 100 mol-%, bevorzugt von 60 bis 90 mol-%, insbesondere von 70 bis 80 mol-% in den Polyethylenen A enthalten.

Polyethylene A, in denen R ein Rest der allgemeinen Formel II, III, IV, VI, VIII, IX oder X bedeutet, können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man Polyvinylalkohol mit Salzen der allgemeinen Formel XI oder Metallalkylen oder Metallarylen XII

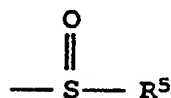


in der Y ein Alkalimetallion, wie Natrium oder Kalium oder ein anorganisches oder organisches Kation wie Ammonium, aluminium- oder zinkorganische Verbindungen bedeutet. Derartige Aminocarbamate, Thiocarbonate, Xantogenate, Sulfonatsäureester oder Pyridiniumsalze bzw. Metallalkyle oder -aryle sind bekannt oder nach bekannten Methoden erhältlich. Die Variable p ist entweder 2 oder 3.

Im allgemeinen findet die Umsetzung des Polyvinylalkohols mit den Metallalkylen bzw. -arylen bei Temperaturen von -100 bis $+50^{\circ}\text{C}$, bevorzugt von -80 bis $+30^{\circ}\text{C}$ statt. In der Regel ist die Reaktion nach wenigen Minuten z. B. 10 bis 30 Minuten beendet. Sie kann jedoch länger dauern, beispielsweise 1 bis 5 Stunden. Meist beträgt die Reaktionszeit nicht mehr als 24 Stunden. Die Reaktion kann sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart eines Lösungsmittels ausgeführt werden. Beispiele geeigneter Lösungsmittel sind Tetrahydrofuran, Chloroform, Toluol oder Dimethylsulfoxid. Im allgemeinen wird die Reaktion unter Inertgasbedingungen durchgeführt.

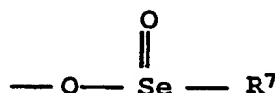
Die Umsetzung der Polyvinylalkohole mit den Aminocarbamaten, Thiocarbonaten, Xantogenaten, Sulfonatsäureestern oder Pyridiniumsalzen findet im allgemeinen bei Temperaturen von -100 bis $+100$, bevorzugt von -80 bis $+80$ statt. In der Regel ist die Reaktion nach etwa 1 bis ca. 5 Stunden beendet. Sie kann aber auch länger dauern, beispielsweise von 10 bis 30 Stunden. Meist beträgt die Reaktionszeit nicht mehr als 50 Stunden. Die Reaktion findet im allgemeinen in Gegenwart einer Base oder einer Mischung unterschiedlicher Basen statt. Als Beispiele geeigneter Basen sind zu nennen Alkohole wie Methanolat, Pyridin, Triethylamin oder Dimethylaminopyridin. Die Reaktion kann sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Als Lösungsmittel kann z. B. Tetrahydrofuran, Diethylether, Dioxan, Toluol oder Dichlormethan verwendet werden. Die so erhaltenen Rohprodukte lassen sich beispielsweise durch Umfällen reinigen.

Polyethylene A, in denen R



(V)

oder



(VII)

bedeuten, können beispielsweise durch anionische oder radikalische Polymerisation der entsprechenden Vinylsulfoxide oder Vinylselenoxide hergestellt werden.

So lassen sich z. B. die Vinylsulfoxide ausgehend von den entsprechenden Alkalimetallthiolaten durch Umsetzen mit 1,2-Dibromethan und anschließender Abspaltung von HBr mittels einer starken Base zu den entsprechenden Vinylsulfiden herstellen. Diese Reaktion wird im allgemeinen unter Inertgasbedingungen in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Als Lösungsmittel eignen sich z. B. Alkohole, insbesondere Ethanol, Diethylester oder Tetrahydrofuran. Als geeignete Basen sowohl zur Herstellung der Alkalimetallthiolate als auch der Vinylsulfide kommen insbesondere Alkalimetallalkohole, darunter vor allem Natriummethanolat, in Betracht. Die Reaktionstemperatur beträgt in der Regel zunächst 0 bis 50°C , bevorzugt 15 bis 35°C und wird dann im allgemeinen auf Rückflußtemperatur des jeweiligen Lösungsmittels gesteigert. Die Vinylsulfide können beispielsweise destillativ gereinigt werden. Sie können aber auch direkt zu den entsprechenden Vinylsulfoxiden

oxidiert werden. Als Oxidationsmittel kommen z. B. m-Chlorperbenzoesäure oder Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Natriumwolframat in Betracht. Ebenso können Mischungen verschiedener Oxidationsmittel eingesetzt werden. Bevorzugt werden Wasserstoffperoxid und Natriumwolframat verwendet. Als Lösungsmittel für den Oxidationsschritt eignen sich vor allem Eisessig oder Mischungen aus Eisessig und Methylenchlorid oder Chloroform. Die Reaktion erfolgt in der Regel bei einer Temperatur von 0 bis 50°C, bevorzugt 10 bis 30°C. Die Vinylsulfoxide können z. B. extrahiert, destilliert oder auch durch Kristallisation gereinigt werden.

Die Synthese der Polyethylene A kann z. B. durch Umsetzen der Vinylsulfoxide mit Initiatoren für die anionische Polymerisation oder Radikalstartern erfolgen.

Als Initiatoren für die anionische Polymerisation eignen sich insbesondere alkalimetallorganische Verbindungen, darunter Triphenylmethylithium, Triphenylmethylkalium, Diphenylhexyllithium, Naphthyllithium, insbesondere Methyllithium. Im allgemeinen findet die Reaktion unter Inertgasbedingungen bei Temperaturen von -100 bis +10°C statt. Die Reaktion kann auch bei Temperaturen oberhalb von +10°C z. B. bis +30°C durchgeführt werden. Höhere Reaktionstemperaturen bringen im allgemeinen aber keine Vorteile. Bevorzugt wird die Reaktion bei Temperaturen von -90 bis -50°C vorgenommen. In der Regel findet die Reaktion in Gegenwart eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches statt. Als bevorzugte Lösungsmittel sind Ethylenglykol oder Diethylether, insbesondere Tetrahydrofuran zu nennen. Zu den geeigneten Radikalstartern zählen Azoisobutyronitril und Diphenyl (2,4,6-trimethylbenzophenyl)phosphon. Auch die radikalische Polymerisation wird im allgemeinen unter Inertgasbedingungen durchgeführt. Dabei wird die Reaktion in der Regel mittels Licht, insbesondere UV-Strahlung initiiert. Die Reaktion findet im allgemeinen bei Temperaturen von -70 bis -30°C statt. Bevorzugte Reaktionstemperaturen sind von -60 bis -40°C. Als Lösungsmittel eignen sich die für photochemische Reaktionen bekannten wie Cyclohexan, insbesondere Methylenchlorid. Im allgemeinen ist die Reaktion nach 0,5 bis 5 Stunden, insbesondere 1 bis 2 Stunden beendet. Das molare Verhältnis von Radikalstarter zu Monomer kann 1 : 1000, bevorzugt 1 : 500, insbesondere 1 : 100 betragen. Die Monomerkonzentration im Lösungsmittel kann je nach Monomer in weiten Grenzen variieren. Geeignete Monomerkonzentrationen sind beispielsweise 0,5 bis 5 molar. Das Molekulargewicht der Polyethylene A läßt sich durch Zugabe eines Reglers, der ein weiteres Kettenwachstum verhindert, bestimmen. Dazu zählen Alkohole und Wasser. Methanol wird bevorzugt als Regler verwendet. Die Polyethylene A fallen entweder aus der Reaktionsmischung aus oder können durch Zugabe eines Nichtlösungsmittels aus der Reaktionslösung erhalten werden. Ebenso gut ist es möglich das Reaktionslösungsmittel zu entfernen. Die Reinigung der Polyethylene kann mittels der üblichen Methoden, z. B. durch Waschen, bevorzugt mit Diethylether, oder Umfällen aus Tetrahydrofuran erfolgen.

Komponente B

Als Komponente B enthalten die Mischungen mindestens ein von A verschiedenes Polymeres.

Zu diesen zählen Polymere, die sich von olefinischen Monomeren ableiten wie Ethylen, Propylen, Isobuten, Butadien oder Isopren. Es kommen aber auch Polymere in Betracht, die auf vinylaromatischen Monomeren basieren. Beispiele hierfür sind Polyvinylalkohol, Polyvinylchlorid, Polyvinylpyrrolidon, Polystyrol, Polyvinylpyridin oder Polyvinylamin. Ebenso gut können Polymere verwendet werden, die sich von Monomeren der Acrylsäurefamilie ableiten. Darunter sind Polyacrylsäurealkyl- oder arylester, bevorzugt Polyacrylsäuremethylester, Polyalkylacrylsäureester, insbesondere Polymethylmethacrylat, zu nennen. Ferner eignen sich Polyarylenether, insbesondere Polyphenylenether, Polyphenylensulfide, Polyarylenethersulfone oder Polyarylenetherketone. Daneben kommen Polyamide, Polyimide, Polyetherimide und Polyurethane in Betracht. Darüberhinaus können Polycarbonate, Polyalkylenterephthalate, bevorzugt Polyethylenterephthalate oder Polybutylenterephthalate, Polysiloxane oder Polyoxyalkylene, insbesondere Polyoxymethylen eingesetzt werden. Neben den Homopolymeren können auch statistische Copolymere oder Blockcopolymere der oben genannten Polymeren als Komponente B verwendet werden.

Polyacrylate werden ganz besonders bevorzugt. Insbesondere Poly-C₁- bis C₂₀-alkylacrylsäure-C₁- bis C₂₀-alkylester. Darunter werden Poly-C₁- bis C₁₀-alkylacrylsäure-C₁- bis C₁₀-alkylester bevorzugt. Dabei können die Alkylreste jeweils linear oder verzweigt sein, vorzugsweise sind sie linear. Beispiele bevorzugter Polyacrylate sind Polymethylmethacrylat und Polyethylmethacrylat.

Im allgemeinen haben diese Polymeren ein Molekulargewicht \bar{M}_n (Zahlenmittelwert) von 100 000 bis 150 000, bevorzugt 120 000 bis 140 000. Sie sind entweder bekannt oder nach bekannten Methoden erhältlich.

Komponente C

Als Komponente C können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen noch Zusatzstoffe, Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten. Darunter sind insbesondere Verbindungen zu erwähnen, die Elektronendonatoren oder Elektronenakzeptoren sind und die die UV-Eigenschaften der aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellten Filme beeinflussen können. Dies sind beispielsweise Tetracyanoethylen oder 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan.

Die Mischungen können zum Beispiel dadurch hergestellt werden, daß die Komponenten A und B sowie gegebenenfalls C gemischt werden. Es können aber auch Lösungen oder Dispersionen der Komponenten miteinander gemischt und die Lösungs- bzw. Dispersionsmittel anschließend entfernt werden.

Als Lösungs- bzw. Dispersionsmittel können beispielsweise Wasser, Toluol, Benzol, Nitrobenzol, Xylol, Dichlorbenzol, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind dadurch erhältlich, daß die Reste R zusammen mit einem

Proton, also formal RH unter Bildung von Doppelbindungen aus den Polyethylen A der Mischung abgespalten werden. Dabei können alle Reste R abgespalten werden. Die Abspaltung kann aber auch nur teilweise erfolgen. In der Regel werden 50 bis 100, bevorzugt 90 bis 100% aller Reste R aus den Polyethylenen A abgespalten.

Im allgemeinen erfolgt die Abspaltung thermisch, entweder bei Normaldruck oder reduziertem Druck, beispielsweise von $750 \text{ bis } 10^{-4} \text{ mbar}$, bevorzugt von $1 \text{ bis } 10^{-4} \text{ mbar}$. Um die Abspaltung durchzuführen, sind in der Regel $40 \text{ bis } 60^\circ\text{C}$ ausreichend. Die Temperatur kann jedoch auch darüber liegen beispielsweise bis 100°C .

Temperaturen von mehr als 200°C sind meist nicht erforderlich. Im allgemeinen wird die Abspaltung bei Temperaturen von $50 \text{ bis } 250^\circ\text{C}$ bei $1 \text{ bis } 10^{-4} \text{ mbar}$ vorgenommen.

In der Regel ist keine weitere Behandlung erforderlich. In Einzelfällen kann es vorteilhaft sein, nach der thermischen Behandlung noch mit einem geeigneten Lösungsmittel zu waschen.

Bevorzugt werden die Filme oder Folien dadurch hergestellt, daß die Komponenten A und B als Feststoffe gemischt werden und diese Mischung anschließend gelöst wird. Als Lösungsmittel eignen sich die oben aufgeführten. Im allgemeinen enthält die Lösung $0,1 \text{ bis } 50 \text{ Gew.}\%$ der Mischung, bevorzugt jedoch $0,5 \text{ bis } 20 \text{ Gew.}\%$, insbesondere $1 \text{ bis } 10 \text{ Gew.}\%$ der Mischung. Die Filme oder Folien können beispielsweise durch Methoden Gießen oder Spin-Coating, worunter Spin-Coating besonders bevorzugt ist, hergestellt werden. Hierzu werden die Lösungen auf einen rotierenden Träger aufgebracht und das Lösungsmittel abgeschleudert. Anschließend können noch Lösungen, die nur die Komponente B enthalten, aufgebracht werden. In der Regel werden so $2 \text{ bis } 100$, bevorzugt $2 \text{ bis } 10$ Schichten auf dem Träger erzeugt. Danach erfolgt die Abspaltung bevorzugt dadurch, daß der so beschichtete Träger unter den oben beschriebenen Bedingungen erhitzt wird.

Als Trägermaterialien eignen sich Keramik oder Glas, z. B. Quarzglas, ITO-Gläser oder Borsilikatgläser. Ebenso können Kunststoffstoffe verwendet werden. Bevorzugt werden Polyethylene, Copolymere des Ethylens, Polypropylene, Polyvinylverbindungen, insbesondere Polyvinylchlorid, Polystyrol, Copolymere des Styrols wie Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere oder Melaminharze. Darüberhinaus können Metalle oder Legierungen verwendet werden. Als Beispiele sind insbesondere Edelmetalle wie Silber, Platin oder Gold, aber auch Aluminium, Nickel, Blei, Messing oder Bronze zu nennen. Zu den bevorzugten Trägermaterialien zählen ferner Einkristalle wie Polydiacetylene, Diamant, Graphit, Silicium, Germanium, Kaliumchlorid, Lithiumfluorid, Galliumarsenat oder Galliumphosphid.

Beispiele

Beispiel 1 bis 6

Zu 200 mg einer Mischung aus Polyphenylvinylsulfoxid (PPVS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) (z. B. Lucryl G66 oder G88 mit einem Molekulargewicht \bar{M}_n (Zahlenmittelwert) von $100\,000 \text{ bis } 140\,000$ der Firma BASF) oder Polystyrol (PS) (z. B. Standard 168N mit einem Molekulargewicht \bar{M}_n (Zahlenmittelwert) von $200\,000 \text{ bis } 300\,000$ der Firma BASF) wurden jeweils $6,6 \text{ ml}$ Chloroform hergestellt. Diese wurden auf Objektträger aus Glas ($25 \times 25 \text{ mm}$) durch Spin-Coating mittels des Photo-Resistant-Spinner der Firma Headway Research Inc. aufgebracht. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug jeweils 3000 U/min .

Anschließend wurden die so beschichteten Objektträger bei 100°C , $0,5 \text{ h}$ bei 10^{-2} mbar erhitzt. Vor der thermischen Behandlung zeigten die Filme keine UV-Absorptionsbande oberhalb 300 nm während sie nach der thermischen Behandlung aufgrund der Bildung von Doppelbindungen breite Absorptionsbanden von $300 \text{ bis } 750 \text{ nm}$ aufwiesen. Danach wurden die Proben $1,5 \text{ h}$ lang bei 25°C Luftsauerstoff ausgesetzt und anschließend die Degradierung der Filme durch die Abnahme der optischen Dichte bestimmt.

Beispiel 7

75 mg PPVS und 25 mg PMMA wurden in $3,3 \text{ ml}$ Chloroform gelöst und durch Spin-Coating mittels des Mikosa-Spincoater $^1\text{H-360'S}$ bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 500 U/min auf einen Glasobjektträger ($25 \times 25 \text{ mm}$) aufgebracht. Anschließend wurde wie oben beschrieben thermisch behandelt.

Vergleichsbeispiel VI

200 mg PPVS wurden in $6,6 \text{ ml}$ Chloroform gelöst und durch Spin-Coating mittels des Mikosa Spincoaters $^1\text{H-360'S}$ bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1000 U/min auf einen Glasobjektträger ($25 \times 25 \text{ mm}$) aufgebracht. Anschließend erfolgte die thermische Behandlung wie oben beschrieben.

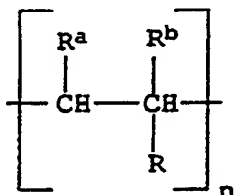
Tabelle

Komponenten	Beispiel							Vergleich
	1	2	3	4	5	6	7	V1
PPVS [Gew.-%]	10	10	50	50	90	90	75	100
PMMA [Gew.-%]	90	—	50	—	10	—	25	—
PS [Gew.-%]	—	90	—	50	—	10	—	—
Filmdicke [nm]	45	40	80	44	35	43	33	68
Abnahme der optischen Dichte um %								
bei 450 nm	3	2	5	4	16	15	8	25
bei 650 nm	4	4	10	7	16	16	11	22

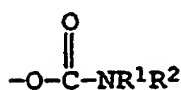
Patentansprüche

1. Zusammensetzungen, erhältlich aus einer Mischung, enthaltend

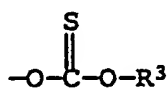
A) Polyethylene, enthaltend wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel I



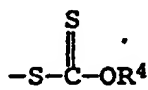
in der R ein Rest der allgemeinen Formel



(II)



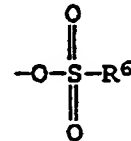
(III)



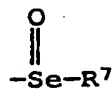
(IV)



(V)



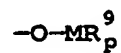
(VI)



(VII)

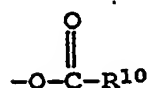


(VIII)



(IX)

oder



(X)

bedeutet,

R^a und R^b und R^1 bis R^7

unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus der Gruppe Wasserstoff, Halogen, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, C_1 - bis C_{50} -Alkyl-, C_1 - bis C_{50} -Alkoxy-, C_3 - bis C_{50} -Cycloalkyl-, C_3 - bis C_{50} -Cycloalkoxy-, C_6 - bis C_{18} -Aryl-, C_6 - bis C_{18} -Aryloxy-, C_4 - bis C_{18} -Heteroarylreste, wobei die vorgenannten Reste jeweils einen oder mehrere Substituenten haben können, die Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkyl- und Cycloalkoxyreste jeweils eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten können, mit einem oder mehreren Heteroatomen oder Gruppen, die Heteroatome enthalten, unterbrochen sein können und

R^8 und R^{10}

unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus der Gruppe der C_1 - bis C_{50} -Alkyl- und C_3 - bis C_{50} -Cycloalkylresten und

R^9 ausgewählt ist aus der Gruppe der C_1 - bis C_{50} -Alkyl- und C_6 - bis C_{18} -Arylreste und

X ein Halogen ist und

M ein zwei- oder dreiwertiges Metall darstellt und

n eine ganze Zahl von 5 bis 10^{10} bedeutet und

p 2 oder 3 darstellt und

B) mindestens einem von A verschiedenen Polymeren durch Abspalten von Resten R und jeweils einem α -ständigen Proton aus den Polyethylen A.

2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, in der eine Mischung aus

A) 10 bis 90 Gew.-% Polyethylene, enthaltend wiederkehrende Einheiten I und

B) 10 bis 90 Gew.-% mindestens einem von A verschiedenen Polymeren verwendet wird.

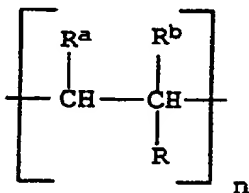
3. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, in der als Komponente A der Mischung Polyethylene, enthaltend wiederkehrende Einheiten I, in denen R^a und R^b Wasserstoff und $\text{R}-\text{S}(\text{O})\text{R}^5$ bedeuten, verwendet werden.

4. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in der als Komponente A der Mischung Polyethylene, enthaltend wiederkehrende Einheiten I, in denen R^a und R^b Wasserstoff und $\text{R}-\text{S}(\text{O})\text{R}''$ bedeuten, worin R'' ausgewählt ist aus der Gruppe der C_1 - bis C_{10} -Alkylreste, Phenyl- und substituierte Phenylreste, verwendet werden.

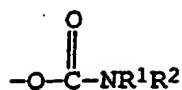
5. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, in der als Komponente B der Mischung das Polymere ausgewählt ist aus der Gruppe der Polystyrole, der Polyacrylate und Polyalkylacrylate.

6. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, daß man aus einer Mischung, enthaltend

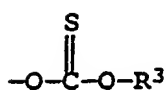
A) Polyethylene, enthaltend wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel I



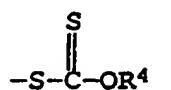
in der R ein Rest der allgemeinen Formel



(II)



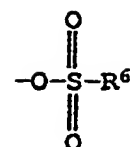
(III)



(IV)

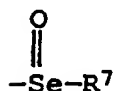


(V)



(VI)

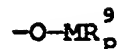
5



(VII)



(VIII)

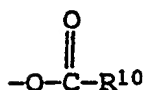


(IX)

oder

10

15



(X)

20

25

bedeutet,

 R^a und R^b und R^1 bis R^7

unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus der Gruppe Wasserstoff, Halogen, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, C_1 - bis C_{50} -Alkyl-, C_1 - bis C_{50} -Alkoxy-, C_3 - bis C_{50} -Cycloalkyl-, C_3 - bis C_{50} -Cycloalkoxy, C_6 - bis C_{18} -Aryl-, C_6 - bis C_{18} -Aryloxy, C_4 - bis C_{18} -Heteroarylreste, wobei die vorgenannten Reste jeweils einen oder mehrere Substituenten haben können, die Alkyl-, Alkoxy-, Cycloalkyl- und Cycloalkoxyreste jeweils eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten können, mit einem oder mehreren Heteroatomen oder Gruppen, die Heteroatome enthalten, unterbrochen sein können und

30

35

 R^8 und R^{10}

unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein ausgewählt sind aus der Gruppe der C_1 - bis C_{50} -Alkyl- und C_3 - bis C_{50} -Cycloalkylresten und

 R^9 ausgewählt ist aus der Gruppe der C_1 - bis C_{50} -Alkyl- und C_6 - bis C_{18} -Arylreste und

40

X ein Halogen ist und

M ein zwei- oder dreiwertiges Metall darstellt und

n eine ganze Zahl von 5 bis 10^{10} bedeutet und

p 2 oder 3 darstellt und

B) mindestens einem von A verschiedenen Polymeren von Resten R und jeweils einem dazu α -ständigen Proton aus den Polyethylenen A abspaltet.

45

7. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Abspaltung auf thermischem Wege vornimmt.

8. Filme oder Folien enthaltend Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.

9. Verfahren zur Herstellung von Filmen oder Folien gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man aus der Mischung einen Film oder eine Folie herstellt und anschließend die Abspaltung vornimmt.

50

55

60

65

- Leerseite -